

①9



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤1 Int. Cl.³: C 25 D
C 25 D3/48
3/56**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



①1

①2 **FASCICULE DU BREVET** A5**629 258**

②1 Numéro de la demande: 1954/78

②2 Date de dépôt: 23.02.1978

②4 Brevet délivré le: 15.04.1982

④5 Fascicule du brevet
publié le: 15.04.1982⑦3 Titulaire(s):
Systèmes de Traitements de Surfaces S.A.,
Romanel-sur-Lausanne⑦2 Inventeur(s):
Erwin Marka, Avully
Pierre Laude, Preveessin (FR)
Francesco Zuntini, Morrens⑤4 **Bain pour dépôt électrolytiques d'or allié blanc.**

⑤7 Ce bain contient des additifs brillanters sous forme de composés organiques sulfoniques ou sulfiniques. Les dépôts sont remarquablement brillants et dépourvus de tensions internes, même à fortes épaisseurs.

Ce bain se prête aux placages à vitesse élevée, et produit des alliages or-nickel ou or-cobalt de couleur blanche.

REVENDECATIONS

1. Bain électrolytique aurocyanuré acide contenant du nickel et/ou du cobalt comme métaux d'alliage pour placage d'or blanc, ductiles, stables en couleur et d'une grande dureté, contenant l'or sous forme d'aurocyanures alcalins ou d'ammonium, le nickel et/ou le cobalt sous forme de composés hydrosolubles et au moins un hydroxy- ou amino-acide libre et/ou sous forme salifiée, caractérisé par le fait qu'il contient, en plus, au moins un additif brillantueur antitensions soufré, constitué par un composé organique sulfonique ou sulfonique aliphatique et/ou aromatique, et que l'hydroxy- ou amino-acide comprend 2 à 8 atomes de carbone, un groupe $-NH_2$ ou 1 à 6 groupes $-OH$ et 1 à 3 groupes $-COOH$, les fonctions acides de ces composés étant libres ou salifiées par les métaux alcalins ou l'ammonium.

2. Bain suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que sa concentration en or est de 0,5 à 20 g/l et que sa concentration en nickel et/ou cobalt est de 1 à 50 g/l.

3. Bain suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que son pH est compris entre 3 et 5.

4. Bain suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que l'additif soufré est choisi parmi les composés de formule $X-R-SO_3H$ où R représente un radical aliphatique, aromatique ou cyclique substitué ou non, et X représente $-H$, $-SH$, $-SO_3H$, $-SR_1$, $-SR_2-SO_3H$ où R_1 et R_2 répondent à la même définition générale que R, et X représente encore un hétérocycle ou un amino-hétérocycle lorsque R est un radical aliphatique.

5. Bain suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le composé soufré est choisi parmi les composés suivants: acides naphthalénedisulfoniques, acide styrènesulfonique, β -sulfobenzaldéhyde, β -phénylbenzènesulfonamide, saccharinate de sodium ou d'ammonium, acides benzènesulfoniques et propènesulfoniques, acides alcoyl-naphthalènesulfoniques, acide éthylènesulfonique, acides 2-thioéthane- et 3-thiopropanesulfoniques, acide 3-(2-thiazolino)propanesulfonique, acide (2-thiazolino)aminoéthoxy-benzènesulfonique, acide 3-(1-thio-2,3-dihydroxypropyl)propanesulfonique, acide 1-chloro-2-hydroxypropane-sulfonique, acide 3-(2-benzothiazolo)propane-1-sulfonique, acide 3-[amino-(2-benzothiazolo)]propanesulfonique.

6. Bain suivant la revendication 1 et l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé par le fait que la concentration en additif brillantueur soufré est de 5 mg/l à 10 g/l.

7. Bain suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que l'hydroxy- ou amino-acide est choisi parmi les acides ascorbique, iso-ascorbique, aspartique, borocitrique, citrique, tartrique, glutamique, glutarique, gluconique, glycollique, malique et lactique et que sa concentration est de 5 à 150 g/l.

8. Bain suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il contient, en outre, un chélatant ou complexant du type aminoacétique ou aminométhanesphosphonique.

9. Bain suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il contient, en plus, un troisième métal d'alliage, notamment l'indium, sous la forme d'un composé hydrosoluble et en concentration de 0,05 à 2 g/l.

10. Utilisation du bain suivant la revendication 1 pour le placage d'alliages d'or blanc contenant 10-30% de nickel et/ou de cobalt, caractérisé par le fait qu'on effectue l'électrolyse entre 20 et 70°C, sous 1 à 5 A/dm² et au moyen d'un courant continu ou périodiquement interrompu.

La présente invention a pour objet un bain électrolytique pour placage d'or blanc et son utilisation pour l'obtention de revêtements galvaniques.

Le bain auquel se rattache l'invention est un bain aurocyanuré

acide contenant, comme métaux d'alliage, du nickel ou du cobalt, lesquels se codéposent avec l'or en donnant des alliages de carat élevé mais, cependant, de couleur parfaitement blanche et d'une grande dureté.

Il existe déjà des bains aurocyanurés acides contenant du nickel ou du cobalt et des acides organiques, tels que l'acide citrique, destinés au placage électrolytique d'alliages d'or blanc, ou tout au moins de couleur très pâle. Cependant, de tels bains présentent certains inconvénients dus, notamment, au dégagement d'hydrogène qui se produit aux fortes densités de courant, ce qui occasionne la formation de piqûres dans le dépôt et de tensions internes limitant fortement, en pratique, l'utilisation de tels bains et l'épaisseur des revêtements qu'on peut en obtenir. De nombreux additifs ont été préconisés pour tenter de limiter ces inconvénients, par exemple l'arsenic, l'hydrazine et certains polyphosphates, mais dont l'efficacité n'est pas totale (voir les brevets suisses N^{os} 420777 et 412512).

Par ailleurs, il existe des bains pour le placage d'alliages or-cadmium de couleur blanche à base d'aurosulfites alcalins, ces alliages présentant l'inconvénient de jaunir avec le temps et de manquer de ductilité, c'est-à-dire qu'ils ont tendance à se fissurer, notamment après pliage du substrat (branches de lunettes par exemple).

Le bain de l'invention remédie à ces défauts. Ce bain, qui contient l'or sous forme d'aurocyanures alcalins ou d'ammonium, le nickel et/ou le cobalt sous forme de composés hydrosolubles et au moins un hydroxy- ou amino-acide organique libre ou salifié, est caractérisé par le fait qu'il contient, en plus, un additif brillantueur et antitensions constitué par un composé organique sulfonique ou sulfonique aliphatique et/ou aromatique, et que l'hydroxy- ou amino-acide comprend 2 à 8 atomes de carbone, 1 à 6 groupes $-OH$ ou 1 groupe $-NH_2$ et 1 à 3 groupes $-COOH$.

Les additifs sulfoniques et sulfoniques qui conviennent le mieux dans cette application sont ceux qui sont connus pour leur action bénéfique dans les bains de placage de nickel ou de cobalt, et il a été particulièrement surprenant et inattendu de constater que ces composés ont une telle action favorable dans le présent bain d'alliages d'or, action qui, jusqu'à présent, n'avait jamais été reconnue.

Parmi ces additifs, on peut citer, de façon générale, les acides sulfoniques aliphatiques saturés ou non, les acides sulfoniques aromatiques, substitués ou non, monocycliques ou polycycliques, les sulfamides, sulfimides, les acides sulfoniques et les sulfones, les acides cités pouvant être salifiés par les métaux alcalins et l'ammonium.

Parmi ces additifs, on peut citer les composés de formule $X-R-SO_3H$ où R représente un radical aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique, substitué ou non, et X représente l'hydrogène, $-SH$, $-SO_3H$, $-SR_1$, $-SR_2-SO_3H$ où R_1 et R_2 répondent à la même définition générale que R. Par ailleurs, lorsque R est un radical aliphatique, X peut être un hétérocycle, tel que la thiazoline ou le benzothiazole, ou un groupe aminosubstitué par un hétérocycle.

De manière plus spécifique, les additifs soufrés peuvent être choisis parmi les composés suivants: acide naphthalénedisulfonique, acide styrènesulfonique, β -sulfobenzaldéhyde, β -phénylbenzènesulfonamide, saccharinate de sodium ou d'ammonium, acides benzènesulfonique et propènesulfonique, l'acide 3-chloro-2-hydroxypropanesulfonique, acides cycloalcanesulfoniques, acides alcoyl-naphthalène sulfoniques, acide éthylènesulfonique, les acides 2-thioéthane- et 3-thiopropanesulfoniques, acide 3-(2-thiazolino)propanesulfonique, acide (2-thiazolino)aminoéthoxy-benzènesulfonique, acide 3-(1-thio-2,3-dihydroxypropyl)propane-sulfonique, acide 1-chloro-2-hydroxypropanesulfonique, acide 3-(2-benzothiazolo)propane-1-sulfonique, acide 3-[amino-(2-benzothiazolo)]propanesulfonique et d'autres composés similaires.

La concentration de l'additif soufré dans le présent bain pourra être comprise entre 5 mg/l et 10 g/l, de préférence entre 1 et 5 g/l.

L'hydroxy- ou l'amino-acide du présent bain peut être choisi parmi les acides ascorbique, isoascorbique, aspartique, borocitrique, citrique, glutamique, glutarique, gluconique, glycollique, malique et tartrique, et sa concentration peut être comprise entre 5 et 150 g/l.

Ces acides peuvent être utilisés sous la forme de leurs sels métalliques, par exemple alcalins ou d'ammonium.

Le présent bain peut, en outre, contenir d'autres additifs tels que, par exemple, des chélatants aminés, carboxylés ou phosphonés (notamment les dérivés de l'éthylènediamine comportant des groupes acétiques, hydroxycarboxyles ou méthane phosphoniques), des amines aliphatiques (notamment les hydroxycarboxylamines, l'hydrazine, l'hydroxylamine, etc.), des polyglycols et d'autres brillanters et surfactifs communément présents dans les bains aurocyanurés acides. De préférence, les composés à fonction acide du présent bain sont pris sous la forme de leur sel d'ammonium.

Le présent bain peut, de plus, contenir un troisième métal d'alliage, notamment l'indium, sous la forme d'un composé hydrosoluble, par exemple le sulfate. La concentration de ce métal dans le bain est, de préférence, de 0,05 à 2 g/l. En se codéposant avec l'alliage d'or blanc, ce métal donne aux dépôts encore plus de ductilité.

La concentration en or dans le présent bain peut être comprise entre 0,5 et 20 g/l et celle du nickel et/ou du cobalt entre 1 et 50 g/l. Le pH du bain peut être compris entre 3 et 6, de préférence entre 3 et 4.

Pour la mise en œuvre du présent bain, c'est-à-dire pour obtenir, à partir de celui-ci, des dépôts électrolytiques d'alliage or-nickel et or-cobalt, contenant de 10 à 30% du métal commun allié à l'or, sous la forme d'un alliage blanc, brillant extrêmement résistant à l'usure et à la corrosion, on préfère travailler dans les conditions suivantes: 1-5 A/dm², température comprise entre 25 et 70°C, courant continu ou pulsé.

En résumé, les défauts de l'art antérieur visant à l'obtention de dépôts électrolytiques d'or blanc auxquels la présente invention permet de remédier sont les suivants: vitesse de déposition faible, rendement cathodique bas, dépôts affligés de tensions internes et se fissurant aux épaisseurs dépassant 10 µ, voire 5 µ, couleur déficiente (blanchâtre) nécessitant une mise en couleur finale (rhodium par exemple), cristallisation se formant dans le bain au repos, variation de couleur (jaunissement) avec le temps, courte durée de vie de l'électrolyte, sensibilité de la solution aux impuretés accidentelles, marge faible de conditions opératoires. En effet, le bain de l'invention présente les avantages suivants: il fournit des dépôts extrêmement blancs ne nécessitant pas absolument une mise en couleur ultérieure et dont la teinte ne varie pas au cours du temps. Ces dépôts sont ductiles, même au-dessus de 20 µ d'épaisseur, et permettent la réalisation de coquilles stables par dissolution du substrat. Grandes vitesses de dépôt dues aux fortes densités de courant admissibles et au fait que le dégagement d'hydrogène n'a aucun effet défavorable sur la brillance, l'aspect et l'état de surface des dépôts. Ceux-ci sont d'aspect spéculaire, sans porosité ni rugosité, ni piqûres, et ils présentent une excellente résistance à la corrosion, une grande dureté et une résistance remarquable à l'usure.

L'utilisation de tels alliages est particulièrement indiquée dans les domaines suivants:

--- Articles nécessitant un revêtement blanc, inaltérable et pouvant être soumis à des chocs ou à une fatigue mécanique (pliage, étampage, etc.), notamment la lunetterie, ou à une usure continue, par exemple les boîtes de montre, les briquets, la bijouterie, les bracelets, les stylos, etc., d'une manière générale tous articles devant résister à l'usure (frottements) et à la corrosion (sueur, eau de mer, atmosphères corrosives).

--- Articles industriels nécessitant une grande résistance à l'usure et/ou à l'abrasion par frottement, notamment les contacteurs, les connecteurs, les circuits imprimés enfichables, etc.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

Exemple 1:

On prépare un bain électrolytique au moyen des ingrédients suivants:

Aurocyanure de potassium	2 g/l
Sulfate de nickel	40 g/l
Citrate de potassium	60 g/l

Sulfate d'indium	0,2 g/l
Acide 1-propène-3-sulfonique	5 g/l

En opérant à pH 3,6 obtenu par adjonction d'acide citrique, on obtient par électrolyse des dépôts blancs et brillants pour des densités de courant comprises entre 1 et 3 A/dm² et une température comprise entre 30 et 35°C. Le titre des dépôts est compris entre 21,5 et 22 carats.

Exemple 2:

On procède comme à l'exemple 1, à partir des ingrédients suivants:

Aurocyanure de potassium	2,5 g/l
Sulfate de nickel	75 g/l
Sulfate d'indium	1 g/l
Citrate de potassium	80 g/l
Acide 3-(2-thiazolino)propanesulfonique	1 g/l
Polyéthylèneglycol 400	50 g/l

On ajuste le pH à 3,4 avec l'acide citrique.

En opérant à 40°C sous 2,0 A/dm², on obtient des dépôts blancs, brillants et ductiles, titrant 21,5 carats.

Exemple 3:

Aurocyanure de potassium	6 g/l
Sulfate de nickel	60 g/l
Sulfate d'indium	20 mg/l
Citrate d'ammonium	50 g/l
Acide 1-chloro-2-hydroxypropane-3-sulfonique	2 g/l

On ajuste le pH à 3,5 avec de l'acide citrique.

En opérant à 60°C sous 2,5 A/dm², on obtient des dépôts blancs, brillants, titrant 21 carats environ.

Exemple 4:

Aurocyanure de potassium	6 g/l
Sulfate de nickel	70 g/l
Acide tartrique	60 g/l
Triéthanolamine	20 mg/l
Acide 3-(amino-2-thiazolo)propanesulfonique	2 g/l

On ajuste le pH à 3,4 avec NH₄OH concentré.

En opérant à 38°C, avec 2 A/dm², on obtient des dépôts brillants, sans fissures, à des épaisseurs allant jusqu'à 20 µ, et titrant 22 carats environ.

Exemple 5:

Aurocyanure d'ammonium	5 g/l
Acide gluconique	20 g/l
Acide citrique	30 g/l
Citrate de nickel	85 g/l
Polyéthylèneglycol 400	30 g/l
Hydrate d'hydrazine	5 g/l
Paraphénylbenzènesulfonamide	1 g/l

On ajuste le pH à 3,5 avec NH₄OH concentré.

Avec ce bain, on obtient des dépôts blancs brillants et ductiles, en travaillant à 50°C et sous 2,5 A/dm².

Exemple 6:

Aurocyanure d'ammonium	3 g/l
Citrate de nickel	60 g/l
Citrate d'ammonium	60 g/l
Tétraéthylènepentamine	30 g/l
Acide 3-(thio-2,3-dihydroxypropane)propanesulfonique	2 g/l

Le pH est ajusté à 3,4 avec l'acide citrique. A 40°C et sous

3 A/dm², on obtient des dépôts durs (400-450 kg/mm² - VHN/20 g), brillants et parfaitement blancs. Le titre des dépôts est de 21 carats environ.

THIS PAGE BLANK (USPTO)